Beiträge zur Kenntniss

der

Pikraminsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Heinrich D'Avis

aus Walmerod.

Erlangen.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1894.

Beiträge zur Kenntniss

der

Pikraminsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Heinrich D'Avis

aus Walmerod.

Erlangen.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1894.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

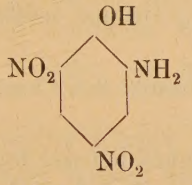
Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Fischer, in dessen Laboratorium vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die mir bei Ausführung derselben in liebenswürdigster Weise erteilte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Die Pikraminsäure gehört in das grosse Gebiet der Benzolderivate und zwar in die Unterabteilung der Phenole.

Als Phenole bezeichnet man diejenigen Hydroxylderivate, welche die OH-Gruppe im Kern haben.

Pikraminsäure, meta - Dinitro - ortho - Amidophenol

$OH : NH_2 : NO_2 : NO_2 : 1 — 2 — 4 — 6$



wurde zuerst von Wöhler, beim Behandeln von Pikrinsäure $6_6H_2(NO_2)_3OH$ mit Eisenvitriol und Baryt erhalten. Berzelius gab ihr den Namen Hämatinsalpetersäure. Girard gewann, durch Behandeln von Pikrinsäure mit Ammoniumsulfid eine ähnliche Verbindung, welche er Pikraminsäure nannte, worauf Pugh zeigte, dass dieselbe mit der Wöhler'schen Säure identisch ist. Eine andere Darstellungsweise gibt Girard an, die sich auf die Reduktion von Pikrinsäure mit Essigsäure und Eisen oder Zinnchlorür begründet. Weitere Darstellungsweisen sind Nitriren von α-Nitroamidophenol (Stuckenberg) oder Benzoyl-o-Amidophenol (Hübner). Die gewöhnliche Darstellungsweise ist folgende:

Man verdampft eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure, die mit überschüssigem Schwefelammonium versetzt ist und zieht den Rückstand mit heissem Wasser aus und versetzt die Auszüge mit Essigsäure[1]).

Die Pikraminsäure krystallisiert in roten Nadeln, auch in monoklinen Säulen. Der Schmelzpunkt wird von Girard 165°, von Stückenberg 168—170° angegeben. Nach meinen Beobachtungen liegt der Schmelzpunkt auch zwischen 168—170°. Was die Löslichkeit anbelangt, ist sie in Benzol, Eisessig gut, ziemlich in Alkohol löslich. Ihre Leichtlöslichkeit in warmem Wasser ist nicht so bedeutend, wie sie von einzelnen Chemikern angegeben wird. Es scheint eine Vermischung mit Isopikraminsäure, die in warmem Wasser leicht löslich ist, vorzuliegen.

Ersetzt man in der Pikraminsäure die NH_2-Gruppe durch Chlor, so entsteht ein Ortho-Chlordinitrophenol. Bei Elimination der NH_2-Gruppe resultiert ein α-Dinitrophenol.

Die Pikraminsäure besitzt den Charakter eines Amidophenols.

Amidophenole entstehen bei der Reduktion der Nitrophenolen. Sie sind schwache Basen. Jedoch verleihen der Pikraminsäure ihre beiden Nitrogruppen saure Eigenschaften, so dass sie im Gegensatz zu den Amidophenolen sich auch mit Basen vereinigen kann, während die Amidophenolen sich nicht mehr mit Basen, wohl aber mit Säuren verbinden. Die Pikraminsäure vereinigt sich sowohl mit Basen, als auch mit Säuren.

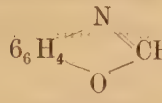
Die nur sehr schwach sauren Eigenschaften des Phenols werden durch Eintritt der NH_2-Gruppe völlig abgestumpft, bei der Pikraminsäure aber heben die beiden Nitrogruppen die basische Eigenschaft der NH_2-Gruppe

1) Lea J. 1861, 637.

auf. Substituierte Amidophenolen mit Chlor, Brom und Jod steigern den negativen Charakter, weniger als Nitrogruppen, so verbindet sich ein einfaches Nitroamidophenol schon mit einer Base. Bei Amidophenolen kann der Wasserstoff der NH_2-Gruppe leicht durch Säureradikale vertreten werden. Die Säurederivate der ortho-Amidophenolen sind wenig beständig, indem sie Wasser verlieren und in die Anhydroverbindungen übergehen, was für die ortho-Amidophenolen charakteristisch ist.

Z. B.: $6_6H_4NH_2OH + HCOOH =$

$6_6H_4OHNHCOH + H_2O =$



Die nun so gebildeten Anhydrobasen sind fest und verhalten sich wie schwache Basen. Beim Kochen mit starken Säuren zerfallen sie in Amidophenole und organische Säuren.

Ein nahverwandter Körper ist die Isopikraminsäure, die hier mit wenigen Worten abgehandelt werden soll.

Isopikraminsäure

Di-ortho-Nitro-para-Amidophenol

$OH : NO_2 : NH_2 : NO_2$ 1 : 2 : 4 : 6

Diese Verbindung wurde aus Benzoylamidosalizylsäure $6_6H_3(NH \cdot C_7H_5)OHCOOH$ erhalten, die in Eisessig gelöst und mit Salpetersäure erhitzt unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Benzoylisopikraminsäure übergeht, welche durch Salzsäure in Benzoesäure und Isopikraminsäure zerlegt wird. Eine Übersicht über Iso- und Pikraminsäure giebt W. Dabney[1]):

1) B. 16. 1498.

Isopikraminsäure, Schmelzpunkt 170°.	Pikraminsäure, Schmelzpunkt 165°.
Leicht in warmem, schwer in kaltem Wasser mit blauroter Farbe löslich.	Wenig in warmem oder kaltem Wasser mit orangeroter Farbe löslich.
Kalisalz. Blauschwarze Nadeln leicht in Wasser löslich.	Kalisalz. Rote durchsichtige Tafeln ziemlich in Wasser löslich.
Benzoylverbindung.	
Schmelzpunkt 250°.	Schmelzpunkt 220°.
Kalisalz enthält 1 Mol. Wasser und bildet schön rotgoldglänzende Nadeln.	Kalisalz enthält 2 Mol. Wasser und bildet rotgelbe Nadeln.
Baryumsalz mit 3 Mol. Wasser, in warmem Wasser leicht löslich.	Baryumsalz mit 5 Mol. Wasser, in Wasser sehr schwer löslich.

Von denjenigen Chemikern, die sich auf ein näheres Studium der Pikraminsäure verlegten, sind besonders Peter Gries, Schiff, Stuckenberg zu erwähnen. Eine jüngst erschienene Arbeit über Pikraminsäure ist von Rudolf. Der Stellungsnachweis ist Hauptverdienst von Peter Gries und Stuckenberg. Girard stellte einige Salze dar und Petersen eine Verbindung mit einer Säure, das salzsaure Salz der Pikraminsäure.

Peter Gries studierte zuerst die Einwirkung salpetriger Säure auf Pikraminsäure und erhielt hierbei ein Diazodinitrophenol. Wird dieses Diazodinitrophenol längere Zeit mit Wasser gekocht, so tritt keine OH-Gruppe, wie man erwarten könnte, sondern Zersetzung ein.

Weiter erforschte er die Einwirkung von Cyan auf Pikraminsäure in alkoholischer Lösung und erhielt hiebei „Äthyloxycarbimidamidodinitrophenol“.

$$NH \cdot 6_6 H_2 (NO_2)_2 OH$$
$$|$$
$$CNH$$
$$|$$
$$O \cdot C_2 H_5.$$

Eine weitere Kenntniss bringt Ch. Girard und A. Pabst[1]), dieselben beschreiben Farbstoffe, die sie erhielten beim Zusammenbringen von Diazonaphthalinsulfosäuren, sowie Diazobenzolsulfosäuren mit Pikraminsäure.

Eine kürzere Abhandlung widmet auch Schiff der Pikraminsäure in seinem Kapitel über Farbstoffbasen[2]).

Bei Einwirkung von Pikraminsäure auf Furfurol erhielt er und zwar ohne wasserentziehendes Mittel eine Furopikraminsäure.

Weiter erhielt er bei Einwirkung von Acetanhydrid ein Acetyldinitramidophenol, $C_2 H_3 O_2 6_6 H_2 (NO_2)_2 NH_2$, indem er Pikraminsäure mit Acetanhydrid und letzteres etwas im Überschuss auf dem Wasserbade „gerade bis zur vollständigen Lösung“ erwärmte. Er erhielt ein Acetylderivat in kleinen farblosen Prismen, die bei 193 ° schmolzen.

Nebenbei erwähnt er, dass, wenn man Pikraminsäure mit Acetanhydrid bis zum Kochen erhitze, entstehe ein Produkt, dessen Hauptbestandteil eine amorphe Masse sei.

Weiter führt er in einer Anmerkung noch an, dass die Pikraminsäure mit Aldehyden rote oder orangegefärbte Verbindungen gebe. Unter anderem erwähnt er die Verbindung von Amoniumpikramat mit Salizylaldehyd, die ein zinnoberrotes Pulver gebe.

Die Angaben sind nur sehr kurz, auch sind die Körper nicht analysiert.

1) Bull. 30 C, chem. 63, 119—120.

2) An. 239.

Eine schon im Anfange der Arbeit erwähnte Abhandlung von Rudolf, lockert die Stellung der Pikraminsäure zu den ortho-Amidophenolen, indem er nachweisst, dass die den o-Amidophenolen charakteristische Ringbildung nicht, sondern eine gradlinige Bildung eintritt.

In seiner Arbeit [1]) „Einwirkung von Pikraminsäure auf Chlorkohlenoxyd" lässt er Pikraminsäure und Chlorkohlenoxyd im Einschlussrohr auf 130—140 erhitzen. Als Produkt erhält er Isocyanoxydinitrophenylester

$$6_6 H_2 (NO_2)_2 \begin{matrix} OH \\ < \\ N = CO. \end{matrix}$$

und bezeichnet diesen Körper als Isocyanat. Dieser Körper wird durch mehrstündiges Kochen in Pikraminsäure zurückgeführt. Momentan erfolgt diese Zersetzung bei Anwendung heisser wässeriger Ätzalkalilösungen. Am Ende seiner Arbeit sagt er: Dass sich Pikraminsäure mit Chlorkohlenoxyd erst bei 130—140° unter Druck condensiert, während Ortho-Amidophenol nach der Schmitt'schen Synthese schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorkohlenoxyd reagiert. Die im Carbonylamidophenol vorhandene Ringschliessung ist offenbar leichter zu bewerkstelligen, als die Anlagerung des Carbonyls an den Stickstoff zu einer Isocyanverbindung. Der Grund dafür, dass die Ringschliessung beim Dinitroamidophenol nicht zu Stande kommt, kann nur in der chemischen Influenz der zweiten, zum Hydroxyl in Orthostellung befindlichen Nitrogruppe resp. in der gemeinsamen Influenz beider Nitrogruppen gefunden werden.

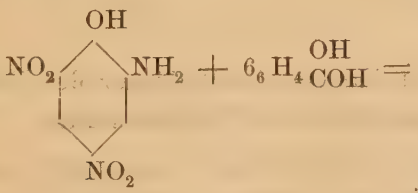
1) Journ. p. Ch. 48.

Experimenteller Teil.

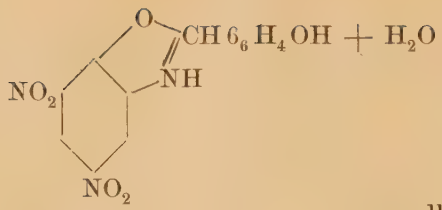
Einwirkung von Salicylaldehyd auf Pikraminsäure.

Behandelt man eine concentierte Lösung von Pikraminsäure in absolutem Alkohol mit etwas mehr, als im molekularem Verhältnisse Salicylaldehyd und lässt die Lösung 30—45 Minuten auf dem Wasserbade, am Rückflusskühler kochen, so scheidet sich schon in der Wärme eine rote Substanz aus. Beim Erkalten scheidet sich das Kondensationsprodukt fast quantitativ aus. Der so erhaltene Körper löst sich so leicht in Alkohol, so dass er aus demselben nicht umkrystallisiert werden konnte. Schwieriger löst er sich in Benzol. Dagegen zeigte sich eine Mischung von Alkohol und Benzol, als das geeignetste Mittel zur Krystallisation. Aus dieser Mischung wurde der Körper in rotbraunen sammtartigen Nadeln, die sich büschelförmig zusammengelagert hatten, erhalten.

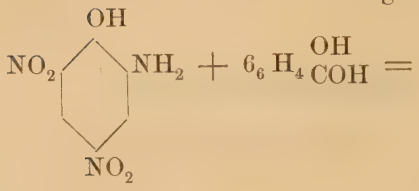
Der so erhaltene Körper konnte sich nun ringförmig oder gradlinig gelagert haben. Es waren zwei Formeln möglich:

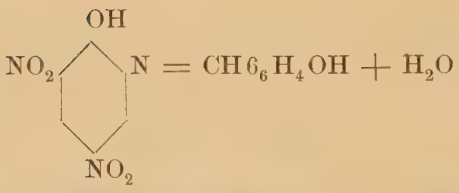


ringförmig



gradlinig





Bei schwachem Erwärmen der Krystalle mit verdünnter H_2SO_4 trat jedoch Geruch nach Salicylaldehyd auf, was nach den Untersuchungen von O. Fischer auf letztere Formel hindeutet.

Der Schmelzpunkt wurde bei 240° gefunden.

Die Analyse ergab berechnet auf die Formel:

$$6_6H_2(NO_2)_2OHN = 6_6H_4OHCH =$$
$$C_{13}H_9N_3O_6$$

berechnet:	gefunden:
51,48 % C	51,36 % C
2,97 % H	3,15 % H
13,86 % N	13,91 % N

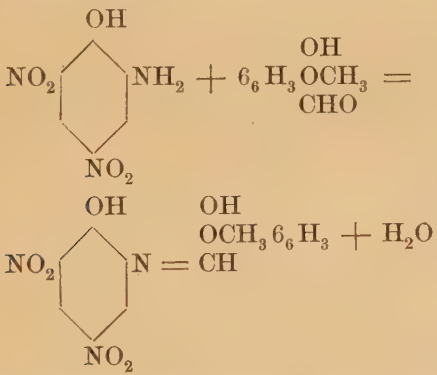
Einwirkung von Vanillin (Methyläther des Protocatechualdehyds) auf Pikraminsäure.

Versetzt man eine alkoholische konzentrierte Lösung von Pikraminsäure mit Vanillin und lässt diese Lösung

längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler kochen, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus, die als Pikraminsäure erkannt wurden. Es war also diese Temperatur für die Einwirkung zu gering. Lässt man dagegen beide Körper im Parraffinbade einige Zeit bei einer Temperatur von 130—140° auf einander einwirken, so erhält man das Produkt in roten harten Krystallen. Letztere sind in Alkohol sehr schwer löslich und konnten somit die Krystalle durch Auskochen mit Alkohol rein erhalten werden. Durch das Auskochen mit Alkohol wurde alle überschüssige Pikraminsäure und Vanillin gelöst. Die Ausbeute ist sehr schlecht. Der Schmelzpunkt liegt bei 230°. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure trat ein starker Vanillingeruch auf.

Es war also analog der Einwirkung von Salicylaldehyd auf Pikraminsäure, die ringförmige Bildung ausgeschlossen.

Nach der Theorie geht demgemäss die Bildung folgendermassen vor sich:



Die Stickstoffbestimmung ergab berechnet auf die Formel:

$$6_6H_2(NO_2)_2\,OHN = 6_6H_3\begin{matrix}OH\\OCH_3\\CH\end{matrix} =$$

$$C_{14}H_{11}N_3O_7$$

berechnet:	gefunden:
12,61% N	12,64% N

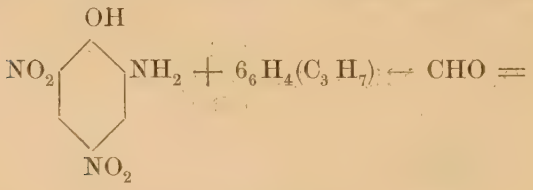
Einwirkung von Cuminol (Isoproylbenzaldehyd) auf Pikraminsäure.

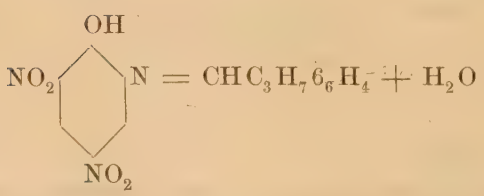
Der Versuch die Einwirkung beider Körper in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler auszuführen misslang, wie bei der Einwirkung von Vanillin. Erst durch Schmelzen beider Körper im Paraffinbad bei hoher Temperatur, gelang es das Kondensationsprodukt zu erhalten. Der so erhaltene Körper löste sich leicht in Benzol und Alkohol, konnte aber nur sehr schwierig krystallinisch erhalten werden. Aus einer Mischung von Benzol und Alkohol gelang es mir, durch sehr langes Stehenlassen einige Krystalle zu erhalten. Braune Krystalle.

Der Schmelzpunkt liegt bei 210.

Beim Erwärmen mit verdünnter H_2SO_4 trat Geruch nach Cuminol auf, was wiederum zeigte, dass die ringförmige Bildung nicht eingetreten ist.

Die Bildung verläuft nach der Formel:





Die Stickstoffbestimmung berechnet auf die Formel:

$$6_6H_2(NO_2)_2OH = 6_6H_4C_3H_7CH =$$
$$C_{16}H_{15}N_3O_5$$

berechnet:	gefunden:
12,76% N	12,85% N

Einwirkungen von anderen Aldehyden wie Benzaldehyd führten zu keinem Ziele. Jedoch scheinen die hochmolekularen Aldehyden leichter einzuwirken als die niedermolekularen Aldehyden. Auch stösst die Darstellung mit Ausnahme von Salicylaldehyd auf manche Hindernisse.

Wie aus den drei vorliegenden Fällen bekannt ist, ist keine ringförmige Bildung eingetreten, da alle beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure ihre Aldehyde abspalten.

Die drei angeführten Fälle könnten dazu dienen die Rudolf'sche Theorie zu befestigen. Der jetzt nachfolgende Fall, die Einwirkung von Essigsäureanhydrid beweisst aber, dass die ringförmige Bildung nicht ausgeschlossen ist.

Es scheint, die Anhydrobildung jedoch auch nur unter besonderen Verhältnissen einzutreten, da es mir nur mit Essigsäureanhydrid, nicht aber mit Ameisensäure gelungen war, eine Ringbildung zu bewerkstelligen.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Pikraminsäure.

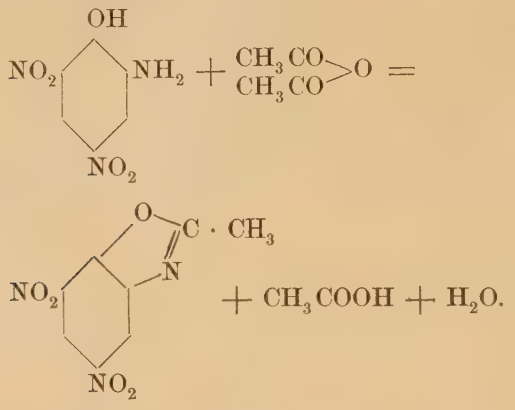
Kocht man Essigsäureanhydrid im Überschuss mit Pikraminsäure am Rückflusskühler, so scheidet sich beim Erkalten ein gelblichweisser Körper aus. Letzterer liess sich in Alkohol umkrystallisieren und gab nach öfterem Umkrystallisieren rein weisse Nadeln.

In Natronlauge war der Körper unlöslich, löslich in con. HCl mit gelbgrüner Farbe.

Ein Geruch nach Essigsäure war trotz längerem Kochen mit verdünnter H_2SO_4 (1 : 5) nicht wahrzunehmen.

Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 190°.

Da die beiden gemachten Analysen und sonstigen Reactionen auf eine Anhydroverbindung führen, so kommt dem Körper folgende Formel zu:



Die Analyse berechnet auf die Formel:

$$6_6H_2(NO_2)_2\begin{matrix}\diagup N \\ \diagdown O\end{matrix}\!\!=\!C\cdot CH_3:$$

$$C_8H_5N_3O_5:$$

berechnet:	gefunden: I	gefunden: II
43,04 % C	44,00 % C	43,13 % C
2,24 % H	2,90 % H	2,40 % H
18,83 % N	19,25 % N	—

Schiff hat diesen Körper dargestellt und zwar, wie ich in der Einleitung dargelegt habe, dass er Pikraminsäure und Acetanhydrid gerade bis zur vollständigen Lösung erwärmt und nach dem Erkalten eine Schicht Wasser über die Lösung ausgebreitet habe. Er giebt dem Körper die Formel:

$$6_6H_2\begin{cases}NH_2\\(NO_2)_2\\O\cdot C_2H_3O\end{cases}$$

und giebt 40 % C und 3 % H an.

Weiter giebt er an, dass er beim Kochen von Pikraminsäure mit Acetanhydrid eine amorphe Substanz bekommen habe. Auch ich habe im vorliegenden Falle Pikraminsäure und Acetanhydrid auf einer Asbestplatte am Rückflusskühler gekocht, aber keine amorphe, im Gegenteil eine sehr leicht und rein krystallisierbare Substanz erhalten, die analysiert auf obenstehende Formel stimmte.

Einwirkung von Ameisensäure auf Pikraminsäure.

Kocht man Pikraminsäure mit überschüssiger krystallisierbarer Ameisensäure längere Zeit am Rückflusskühler, so scheiden sich beim Erkalten glänzende dunkelbraune Tafeln aus. Beim Umkrystallisieren aus stark verdünntem Alkohol erhielt ich rote durchsichtige Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 168 lag, was auf Pikraminsäure schliessen liess, auch war die Flüssigkeit stark sauer. Nähere Untersuchungen, wobei der Körper aus Wasser umkrystallisiert wurde, ergaben, dass der ursprüngliche Körper sich gespalten hatte in Ameisensäure und Pikraminsäure. Da der Körper durch Wasser gespalten wurde, so krystallisierte ich die Substanz in absoluten Alkohol um. Hierbei erhielt ich gelbbraune Blättchen, die bei 197° schmolzen.

Die so erhaltenen Krystalle wurden beim Kochen mit Wasser in Pikraminsäure und Ameisensäure gespalten.

Verdünnte Natronlauge wirkte sofort.

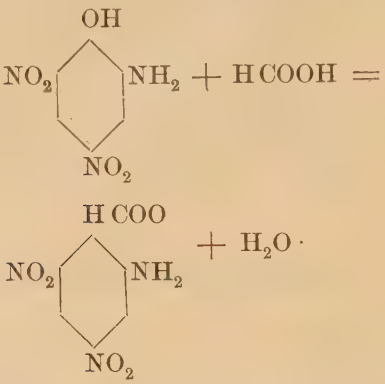
Eine Stickstoffbestimmung auf die Formel ausgerechnet:

$$6_6 H_2 (NO_2)_2 NH_2 HCOO = C_7 H_5 N_3 O_6$$

ergab:

berechnet	gefunden
18,49 % N	18,66 % N

Es war also ein Molekül Wasser ausgetreten und ist das Produkt von folgender Formel:



In Erwartung, dass die Pikraminsäure, wie beim Essigsäureanhydrid, in Betracht ihres O-Amidophenolcharakters zwei Moleküle Wasser abspalten werde und ringförmige Bildung eingehe, erhitze ich die Pikraminsäure mit krystallisierbarer Ameisensäure im Einschlussrohre auf 150° einen Tag lang. Das erhaltene Produkt spaltete sich wieder durch Wasser in Pikraminsäure und Ameisensäure. Um die Abspaltung von Wasser zu erleichtern, kochte ich Ameisensäure und Pikraminsäure unter Zugabe von Zinkchlorid einige Tage am Rückflusskühler. Auch diese Methode führte zu demselben Resultate.

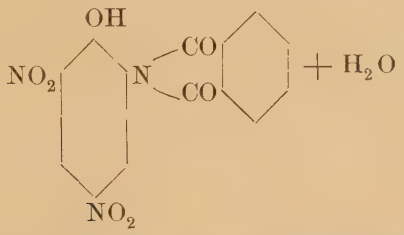
Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Pikraminsäure.

Pikraminsäure und Phtalsäureanhydrid und zwar letzteres in bedeutendem Überschusse, weil beim Erhitzen durch Sublimation ein grosser Teil verloren geht, wurden einige Zeit im Paraffinbade auf 200° erhitzt, bis die Masse fest geworden war. Die grauschwarze Schmelze wurde nun fein gepulvert und mehrmals mit Wasser ausgekocht,

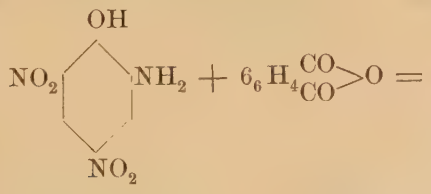
um überschüssige Phtalsäure und Pikraminsäure zu entfernen.

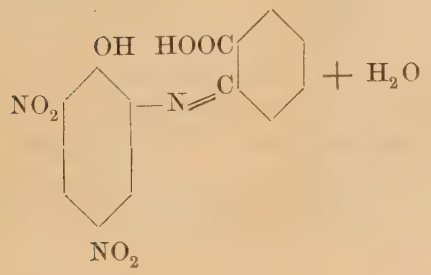
Die nun so gereinigte Schmelze wurde teils in verdünntem, teils in absolutem Alkohol umkrystallisiert und ergab kleine gelbbraune Nadeln. Die aus absolutem Alkohol waren dunkler gefärbt, als die aus verdünntem Alkohol.

Der Schmelzpunkt liegt bei 222°. Der so erhaltene Körper löst sich in Natronlauge und Natriumkarbonatlösung. Ladenburg, der ein o-Amidophenol auf Phtalsäureanhydrid einwirken liess, erhielt auch einen in Natriumkarbonatlösung löslichen Körper und nannte ihn Oxyphthalanil und gab ihm die Formel:

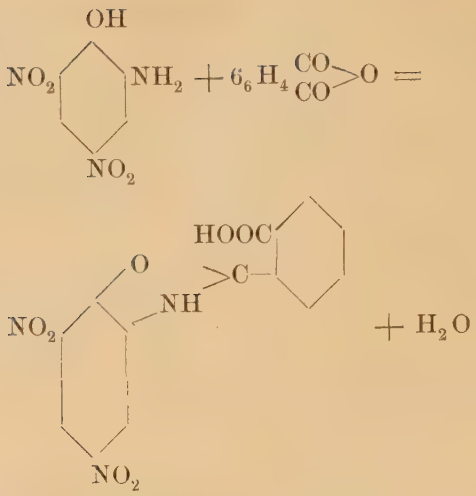


Diese Formel hat jedoch wenig Berechtigung, da die Löslichkeit in Natriumkarbonatlösung auf eine freie Karboxylgruppe schliesst, daher haben folgende Formeln mehr Anspruch auf Richtigkeit.





oder



Die Analyse berechnet auf die Formel:

$$6_6 H_2 (NO_2)_2 NOH\ 6_6 H_4 (CO_2)_2 = C_{14} H_7 N_3 O_7 :$$

berechnet:	gefunden:
51,06 % C	51,15 % C
2,12 % H	2,08 % H
12,76 % N	12,78 % N

Einwirkung von Bernsteinsäureanhydrid auf Pikraminsäure.

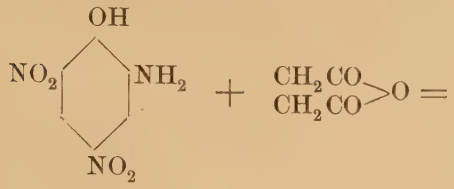
Genau wie bei Phtalsäureanhydrid wurde hier verfahren.

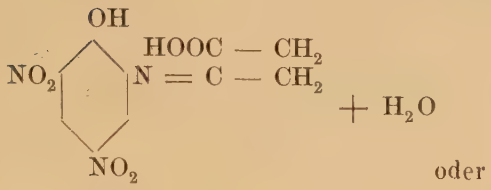
Die Substanzen wurden in einem Kolben im Paraffinbade bei 200° einige Zeit lang erhitzt. Sobald die Masse fest geworden war, wurde die Schmelze gepulvert und mehrmals mit Wasser ausgekocht, um die überschüssige Bernsteinsäure und Pikraminsäure zu entfernen. Die gereinigte Schmelze wurde in Alkohol umkrystallisiert und gab hellfleischfarbige Nadeln aus verdünntem Alkohol, dunkler gefärbte aus absolutem Alkohol.

Der erhaltene Körper ist sowohl in Natriumkarbonatlösung, als auch in Natronlauge löslich. Es kommen ihm also dieselben Eigenschaften und dieselbe Formel, wie dem Produkte aus Phtalsäureanhydrid zu.

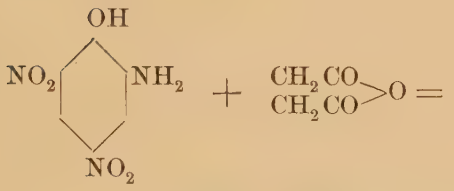
Der Schmelzpunkt liegt bei 247°.

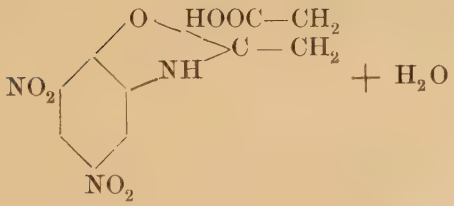
Die ihm zukommenden Formeln sind:





oder





Die Analyse stimmt auf die Formel:

$C_{10}H_7N_3O_7$

berechnet:	gefunden:
42,70 % C	43,00 % C
2,49 % H	2,72 % H
14,94 % N	15,14 % N

Über Oxydationsversuche der Pikraminsäure.

Seitdem es Stenhouse und Groves gelungen war, aus dem Naphtalin ein der Orthoreihe angehöriges Chinon β-Naphtochinon darzustellen, wurde es öfters versucht, auch die einfachen Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe in ein Ortho-Chinon überzuführen.

Erfolg war nur sehr gering.

Ein Ortho-Chinon ist noch nicht dargestellt worden.

Der einzige, der ein Substitutionsprodukt des Ortho-Chinons darstellte, war Zinke, dem es gelang durch Oxydation von Tetrachlor oder Brombrenzcatechin mit Salpetersäure ein Tetrachlor oder Bromorthochinon darzustellen. Auch durch Einleiten von Chlor in eine heisse eisessigsaure Lösung von Brenzcatechin gelang es ihm, ein Tetrachinon zu erhalten[1]).

Gestützt auf diese Versuche und in der Hoffnung, dass die Nitrogruppen der Pikraminsäure ähnlich wie Chlor und Brom wirkten, versuchte ich die Pikraminsäure in ein Dinitrochinon überzuführen.

Leider kann ich keinen Erfolg verzeichnen. Ich glaube aber doch hier die einzelnen Methoden, nach denen ich verfahren und was ich dabei gefunden habe, hier angeben zu müssen.

1) Zu der in Eisessig gelösten Pikraminsäure wurde Kaliumbichromat in Wasser gelöst gegeben und die Lösung erwärmt. Hierbei machte sich ein starker Geruch nach Blausäure bemerkbar, ein Beweis, dass die Zerstörung der Pikraminsäure eingetreten war. Was noch aus der Lösung erhalten wurde, war chromsaures Salz der Pikraminsäure.

---

1) B. 20. 1777.

Ein Versuch, die Reaktion in der Kälte auszuführen, ergab als Resultat nur chromsaures Salz der Pikraminsäure.

2) Eine Oxydation mit Natriumsuperoxyd führte in saurer Lösung zu keinem Ziele, in alkahlischer Lösung gab es das Natriumsalz der Pikraminsäure.

3) Eine Oxydation, wobei ich nach dem Hammarsten'schen Verfahren handelte, indem ich die Pikraminsäure in Eisessig löste, dann aus einer Bürette eine 10% Lösung von Chromsäure auch in Eisessig gelöst, langsam einfliessen liess und durch ein in die Flüssigkeit gehaltenes Thermometer die Temperatur zwischen 45—50° hielt, führte zu keinem Ziele.

4) Eine Methode von O. Fischer und Hepp, die die Benzollösung mit gelbem Quecksilberoxyd oxydierten, versuchte auch ich.

Ich löste die Pikraminsäure in Benzol und kochte die Lösung mit überschüssigem Quecksilberoxyd. Die Einwirkung scheint sehr schwach gewesen zu sein, da ich reine Pikraminsäure wiedergewann.

Um nun eine höhere Temperatur zu erreichen, löste ich die Pikraminsäure in Xylol und kochte am Rückflusskühler. Es trat starke Sauerstoffentwicklung ein und das Quecksilberoxyd wurde zum Oxydulsalz, selbst zum metallischen Quecksilber reduziert.

Ich verdampfte nun das Xylol, aber Krystalle konnte ich nicht erhalten, sondern eine nach Blausäure riechende Schmiere.

Weitere Oxydationsversuche mit Bleisuperoxyd, Chlor, Eisenchlorid, Chlorsäuren, Kali führten zu keinem Ziele.

Aus allen diesen Vorgängen habe ich folgende Resultate gezogen:

Lässt man die Oxydation in der Kälte vor sich gehen, so erhält man meist das betreffende Salz;

wendet man Wärme an, so tritt unter Blausäureentwicklung Zersetzung ein.

Eine Abweichung von diesen Oxydationsmitteln zeigt die Salpetersäure.

Aufmerksam gemacht auf eine Oxydation, die Böniger[1]) mit verdünnter Salpetersäure ausführte, indem er Amidonaphtolsulfosäure 1,2 allmählich in das $1^1/_2$ fache Gewicht 20% Salpetersäure eintrug und hierbei unter Stickoxydgasentwicklung naphtochinonsulfosaures Ammonium erhielt, führte ich den Versuch genau, wie angegeben, mit Pikraminsäure aus. Eine Entwicklung von Stickoxydgasen trat nicht ein.

Ich erhielt nun prachtvolle grosse rhomboederische Tafeln von braunschwarzer Farbe.

Dieselben lösten sich in verdünnter Natronlauge mit roter Farbe, ebenfalls beim Kochen mit Wasser. Die zur Lösung benutzte Flüssigkeit war stark sauer und der abgeschiedene Körper zeigte unter dem Mikroskope rotgelbe Nadeln

Ich krystallisierte den Körper um und erkannte ihn als Pikraminsäure, was auch der Schmelzpunkt bestätigte.

Was ich erhalten hatte war das salpetersaure Salz der Pikraminsäure.

Nun versuchte ich in der Kälte mit konzentrierter Salpetersäure zu oxydieren, der Erfolg war derselbe wie bei verdünnter Salpetersäure.

Beim Versuche, die Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure und zwar in der Wärme auszuführen, wurde ich aufmerksam auf eine Bemerkung s. Beilstein II p. 473 über Pikraminsäure, in welcher er schreibt:

Beim Behandeln der Pikraminsäure mit konzentrierter Sapetersäure bildet sich nach Girard Pikrinsäure, was

1) B. 18941.

Lea bestreitet. Jedoch giebt Lea nicht an, was sich eigentlich bilde.

Lässt man auf Pikraminsäure konzentrierte Salpetersäure in der Wärme einwirken, so geht unter starker Stickoxydentwicklung die ursprünglich dunkle Flüssigkeit in eine hellgelbe über.

Die nun erhaltene hellgelbe Flüssigkeit abgedampft, liefert einen hellgelben Körper. Derselbe löst sich in H_2O und zwar geht die gelbliche Farbe bei längerem Kochen in eine rötliche über. In absolutem Alkohol löst sich der Körper, wenn auch schwer, hellgelb; in verdünnter Natronlauge rötlich auf, auf Platinblech erhitzt verpufft er. Ich glaubte nun Pikrinsäure vor mir zu haben, da die der Pikrinsäure eigenartigen Reaktionen mit Cyankalium eine blutrote Färbung zu geben, Wolle gelb zu färben, eintraten. Jedoch lag der Schmelzpunkt bei 165°, während der der Pikrinsäure bei 122,5° liegt. Jedenfalls hat Girard sich mit den ersten Reaktionen begnügt. Dass es jedoch keine Pikrinsäure sein konnte, zeigte der Schmelzpunkt und das rote Auflösen in Natronlauge. Der Körper liess sich in absolutem Alkohol umkrystallisieren und gab prachtvolle goldglänzende Blättchen.

Eine ausgeführte Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

I. Analyse:	II. Analyse:
26,81 %	27,05 %

Ich rechnete nun auf alle möglichen Formeln nach, bis ich aufmerksam wurde auf eine Abhandlung von Peter Gries „Einwirkung der salpetrigen Säure auf reine alkoholische Lösung von Pikraminsäure.

Unter anderem schreibt er: Eine wenig bequeme Methode das Diazodinitrophenol darzustellen, besteht darin, dass man Pikraminsäure in Salpetersäure löst und in die-

selbe einen Strom von Stickoxydgas leitet. Bei nachherigem Konzentriren erhält man einen gelben Körper, der aus Alkohol umkrystallisiert werden kann.

Die von diesem Körper von Gries ausgeführte Stickstoffbestimmung giebt folgende Zahlen:

I	II
27,30 % N	26,90 % N.

Die Bildung geschieht nach folgender Gleichung:

$$HO\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\NO_{4\,2}\\H_2N\end{matrix}\right\}O + NO_3 = HO\cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\NO_{4\,2}\\N_2\end{matrix}\right\}O + 3H_2O$$

Das so erhaltene Diazodinitrophenol krystallisiert in messing- bis goldgelben Blättchen. Es ist schwer in Alkohol löslich, hat schwach bitteren Geschmack und verpufft beim Erhitzen. Gewöhnliche Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure nehmen es unverändert auf. Wird das Diazodinitrophenol in Wasser gekocht, so tritt unter roter Farbe Zersetzung ein.

Eine sehr bemerkenswerte Umwandlung erfährt das Diazodinitrophenol durch ätzende und kohlensaure Alkalien. Löst man es in Alkohol und versetzt die Lösung mit kohlensaurem Kali, so findet namentlich beim gelinden Erwärmen Gasentwicklung und Zersetzung statt, wobei sich die anfänglich gelbe Lösung rot färbt. Wird nach dem Aufhören der Gasentwicklung der Alkohol abdestilliert, so erhält man beim Abkühlen des Rückstandes braunrote nadelförmige Krystalle eines Kalisalzes. Zersetzt man die wässerige Lösung dieses Salzes mit verdünnter Salpetersäure, so fallen hellgelbe Blättchen nieder, die sich leicht in Alkohol lösen und auf dem Platinbleche bei gelindem Erhitzen schmelzen und zuletzt bei gesteigerter Temperatur verpuffen.

Ich führte nun alle diese angegebenen Reactionen aus und traten sie auch alle mit grösster Sicherheit ein.

Es liegt also kein Zweifel mehr vor, dass beim Behandeln von Pikraminsäure mit konzentrierter Salpetersäure in der Wärme, der von Peter Gries, An. CXIII p. 208 dargestellte Körper entsteht:

„das Diazodinitrophenol".

Lebenslauf.

Geboren am 28. Juli 1866 zu Wallmerod als Sohn des Amtsgerichtsrat Ph. D'Avis, jetzt in Niederlahnstein wohnhaft, besuchte ich vom achten Jahre die Elementarschule zu Oberlahnstein, vom 10.—12. Jahre die Realschule daselbst, welche ich im Frühjahre 1879 verliess, um meine Studien an dem Kaiser-Wilhelms-Gymnasium in Montabaur fortzusetzen. Im Herbst 1883 verliess ich das Gymnasium zu Montabaur und besuchte alsdann das königl. Gymnasium zu Coblenz. Im Herbst 1884 in den Besitz des Berechtigungsscheines zum einjährigen Militärdienste gelangt, beschloss ich, mich dem Apotherfache zu widmen und begann meine diesbezügliche Lehrzeit in Carden an der Mosel, welche ich nach dem gesetzmässigen Verlauf von 3 Jahren daselbst vollendete. Nach bestandenem Gehülfenexamen, welches ich an der Regierung zu Coblenz erledigte, konditionierte ich während 3 Jahren in Vallendar, Frankfurt a. M. und Coblenz. In dem letzten Jahre genügte ich nebenbei meiner Militärpflicht in Coblenz als Einjährig-Freiwilliger bei dem Rhein. 2. Feldartillerie-Regiment Nr. 23. Im W.-Semester 1890/91 begann ich meine Studien an der Universität zu Bonn und absolvierte im Mai 1892 daselbst das pharmazeutische Staatsexamen. Im Wintersemester 1892/93 arbeitete ich im chemischen Institut der Universität Bonn weiter. Im Sommersemester 1893 setzte ich meine Studien der Chemie in Erlangen fort und vollendete daselbst im chemischen Laboratorium unter Leitung des Herrn Professor Dr. O. Fischer eine chemische Arbeit, auf Grund deren ich, nach bestandenem mündlichen Examen, am 25. April 1894 zum Doktor der Philosophie promoviert wurde.